# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE03/4030



REC'D 2 9 JAN 2004 WIPO PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 59 870.3

**Anmeldetag:** 

20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

Hundt & Weber GmbH, 57078 Siegen/DE

Bezeichnung:

Kühlelement, insbesondere für Öfen, sowie Verfahren zur Herstellung eines Kühlelements

IPC:

F 27 D, C 22 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Januar 2004 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) HOL

BEST AVAILABLE COPY

A 9161 06/00



Hundt + Weber GmbH Birlenbacher Str. 1 D-57078 Siegen

19.12.2002

5

15

25

30

### Kühlelement, insbesondere für Öfen, sowie Verfahren zur Herstellung eines Kühlelements

Die Erfindung betrifft ein Kühlelement, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, bestehend aus gegossenem Kupfer oder einer niedrig legierten Kupferlegierung mit in seinem Inneren angeordneten Kühlmittelkanälen aus in dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung eingegossenen Rohren.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines in seinem Inneren mit aus Rohren gebildeten Kühlmittelkanälen versehenen Kühlelements, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, mit den Schritten

- a) Fertigung des Rohres einschließlich aller gewünschten Krümmungen, Abzweigungen und dergleichen Strömungsstrukturen,
- b) innerhalb einer Gießform Umgießen der Rohre mit geschmolzenem Kupfer oder Kupferlegierung bei vorzugsweise gleichzeitiger Kühlung der Rohrinnenwandungen,
- c) Abkühlen der Kupferschmelze.

Derartige Kühlelemente werden üblicherweise zwischen dem Mantel und der Ausmauerung eines Ofens angeordnet, häufig auch für eine Nutzung hinter der Feuerfest-Ausmauerung, Kühlelemente an das Kühlsystem des Ofens, wozu die zum Beispiel pyrometallurgischen Schmelzofens, angeschlossen sind. Die Oberflächen Kühlelemente können, wie dies zum Beispiel in der EP 0 816 515 A1 beschrieben ist, auf der dem Ofeninneren zugewandten Seite mit zusätzlichen Stegen oder Nuten oder wabenförmigen Vertiefungen versehen sein, um so einen besseren Verbund mit der feuerfesten Auskleidung des Ofens zu ermöglichen bzw. eine gute Haftung der im Ofenprozess entstehenden und aufgrund der intensiven Kühlung durch die Kühlelemente erstarrenden Schlacke oder des Metalls als Schutz des Kühlelementes vor chemischen Angriff und vor Erosion sicherzustellen. Der Einsatz der Kühlelemente erfolgt üblicherweise in Form von Kühlplatten im Bereich der Ofenwände oder der Decke oder des Herdbereiches von zylindrischen oder ovalen Schachtöfen. Ebenso zum Einsatz kommen derartige

02 1131 - 2 -

Kühlelemente auch bei Roheisen-Hochöfen, in Lichtbogenöfen, Direktreduktions-Reaktoren und Einschmelzvergasern. Weitere Einsatzbereiche für die Kühlelemente sind Brennerblöcke, Düsen, Gießmulden, Elektrodenklammern, Abstichlochblöcke, Herdanoden oder Kokillen für Anodenformen.

5

Grundsätzlich angestrebt wird bei den Kühlelementen ein hohes Maß an Wärmeableitung, wodurch sich sowohl die Standzeit der Kühlelemente verbessern lässt als auch vermieden wird, dass thermische Spitzenbelastungen des Ofenprozesses, insbesondere bei dynamischem Betrieb, zu einer Zerstörung des Kühlelementes führen.

10

15

20

Bei Kühlelementen mit umgossenen Rohren als Kühlmittelkanäle wird neben einer guten, möglichst verlustfreien Strömungsführung ein guter Wärmeübergang von dem Gußmetall des Kühlelementes auf die in den Rohren strömende Kühlflüssigkeit angestrebt. In der oben bereits benannten EP 0 816 515 A1 wird zu diesem Zweck ein verbesserter Verbund zwischen Rohr und Vergussmasse in der Weise vorgeschlagen, dass ein Teil der dickwandig ausgeführten Kupferrohre beim Umgießen mit dem flüssigen Kupfer angeschmolzen wird, was jedoch, da Rohr und Schmelze wegen ihrer Materialgleichheit im Wesentlichen denselben Schmelzpunkt aufweisen, mit erheblichen prozesstechnischen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei einem verhältnismäßig kalten Guss besteht die Gefahr, dass das Rohr nicht ausreichend mit dem eingegossenen Metall verschweißt. Die Folge hiervon ist ein sehr großer Wärmeübergangswiderstand zwischen Rohr und Umgussmetall. Erhöht man umgekehrt die Gusstemperatur, so ist, selbst bei Verwendung dickwandiger Rohre, ein stellenweises Auflösen und Durchschmelzen der Rohre, zumindest aber ein Eindrücken des Querschnitts der Rohre kaum zu vermeiden. Ein so hergestellter Verbundgusskörper ist für den Einsatz in einem Ofen unbrauchbar.



30

35

Beim Einsatz von Kupferschmelzen spielen auch metallurgische Abhängigkeiten eine große Rolle. Kupferschmelzen neigen dazu, Gase aufzunehmen. Bei dem Gießprozess wirken sich insbesondere Wasserstoff und Sauerstoff störend aus. Die Dauer der Schmelzzeit und ggf. die Überhitzungstemperatur spielen ebenfalls eine Rolle und können von Schmelzprozess zu Schmelzprozess variieren. Wasserstoff und Sauerstoff stehen im Gleichgewicht zueinander, weshalb bei hohen Sauerstoffgehalten niedrige Wasserstoffgehalte eingestellt, sind und umgekehrt. Weil die Löslichkeit von Wasserstoff in festem Kupfer wesentlich geringer ist als in flüssigem Kupfer, lässt sich daraus ableiten, dass die Löslichkeit für Wasserstoff mit sinkender Temperatur deutlich abnimmt. Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase der Kupferschmelze wirkt sich eine extrem starke Reduzierung des Löslichkeitsvermögens

02 1131 - 3 -

5

10

15

20

.30

35

für Wasserstoff aus, man spricht allgemein von einem Löslichkeitssprung beim Unterschreiten der Liquidustemperatur, dieser beträgt ca. 3,5 ml Wasserstoff pro 100 g Kupferschmelze.

Für die Aufnahmefähigkeit einer Schmelze für Gase spielen auch die Temperatur und der Druck eine wesentliche Rolle. Das Abgießen einer wasserstoffhaltigen Kupferschmelze unter Anwesenheit von Sauerstoff in Form von Kupferoxid auf der Rohroberfläche ist problematisch, da es sich beim Abgießen durch den Luftsauerstoff aufgrund der extrem schnellen Rohrerwärmung durch die Schmelze bildet. Aufgrund des Löslichkeitssprungs beim Übergang der Schmelze von ihrem flüssigen auf den festen Zustand reagiert der freiwerdende Wasserstoff mit dem Kupferoxid, indem dieses reduziert wird und der so entstehende Wasserdampf eine Gasporösität des Gusses verursacht. Verfahrenstechnisch kann man sich hiergegen mit einer Vakuumentgasung helfen, die allerdings einen zusätzlichen Aufwand darstellt. Alternativ lässt sich durch eine gezielte Sauerstoffaufladung eine Verschiebung des Wasser-Sauerstoff-Gleichgewichts in Richtung Sauerstoff erzielen, und damit eine Entfernung des Wasserstoffs. Im Anschluss an die oxidierende Schmelzenbehandlung muss der Sauerstoffgehalt gezielt abgebaut werden, indem eine desoxidierende Behandlung der Schmelze in der Pfanne erfolgt. Aufgrund dieser allerdings aufwendigen zweistufigen metallurgischen Behandlung der Kupferschmelze kann eine Reaktion mit dem Sauerstoff des Kupferoxids der umgossenen Kupferrohre nicht mehr zu einer unerwünschten Bildung von Wasserdampf und damit zu Gasblasen innerhalb der Schmelze führen.

Durch den Kontakt einer hocherhitzten Kupferschmelze mit einem in der Gießform angeordneten Kupferrohr kommt es, wie bereits beschrieben, zu einer mechanischen Schwächung des Kupferrohres. Das Rohr neigt dazu, an jenen Stellen eingedrückt zu werden, auf denen eine höhere Metallsäule lastet. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit ist in der DE-PS 726 599 offenbart, während des Gießens Gase oder Flüssigkeiten unter einem erhöhten Gegendruck durch die Rohre hindurchzuleiten, wobei dieser Gegendruck etwa dem Verformungswiderstand des Rohres bei der Erweichungstemperatur entspricht. Aber auch bei Anwendung dieses Verfahrens lässt sich eine Oxidation des Rohres an seinen Außenflächen während des Gießvorganges nicht vermeiden.

Verschiedene Alternativen bei der Materialwahl der vergossenen Rohre sind in der US 6,280,681 beschrieben. Neben den Möglichkeiten, aber auch den Grenzen des Einsatzes von Rohren aus Stahl, Edelstahl und Kupfer ist auch ein Typ Kühlelemente beschrieben, bei

02 1131 - 4 -

dem Rohre aus einem im Handel als "Monel" bezeichneten Material verwendet werden. Dieses Material weist einen Kupfer-Anteil von 31 % und einen Nickel-Anteil von 63 % auf. Ferner ist in dieser Druckschrift beschrieben, dass man zur Erreichung eines guten Verbundes nicht nur Kupferrohre verwenden kann, sondern auch Rohre aus Cu-Ni-Legierungen wie z.B. UNS C 71500 mit einem Kupfer-Anteil von 70 % und einem Nickel-Anteil von 30 %. Diese Rohre haben aufgrund ihres höheren Schmelzpunktes den Vorteil einer höheren thermischen Belastbarkeit während des Gießens und lassen sich häufig auch ohne gleichzeitiges Durchleiten von Kühlwasser durch die Rohre während und nach dem Gießen herstellen. Mit solchen Rohren lässt sich die Gefahr von Durchbrüchen der Kupferschmelze in das Rohrinnere wesentlich reduzieren. Zur Wahrung eines freien Rohrdurchmessers werden diese vor dem Gießen mit Sand gefüllt, um so den Rohrquerschnitt aufrecht zu erhalten und ein Kollabieren des Rohres zu vermeiden. Leider haben die genannten Rohre aus Cu-Ni- und Ni-Cu-Legierungen eine wesentlich schlechtere Wärmeleitfähigkeit als Kupferrohre, wodurch sich im späteren Betrieb als Kühlelement deutlich weniger Wärme abführen lässt, und es insbesondere zu thermischen Überlastungen von Bereichen der Ofenwand kommen kann. Außerdem sind Legierungen aus Nickel und Kupfer wesentlich fester, weshalb sie sich schlechter umformen und biegen lassen. In kritischen Bereichen wie z.B. engen 180°-Bögen müssen aufgrund des Einsatzes von vorgeformten Bögen wesentlich mehr Schweißnähte gezogen werden, wodurch, abgesehen von den höheren Fertigungskosten, die Gefahr späterer Leckagen wächst.

Ferner besteht die bereits beschriebene Gefahr erhöhter Gasporositäten aufgrund von Wasserdampfbildung, was ebenfalls die Gussqualität verschlechtert, die Wärmeabfuhr einschränkt und damit die Wärmeleitung reduziert, da die Gasblasen im Guß wie Isolatoren wirken. Von Nachteil ist ferner der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient der beteiligten Metalle. Es kommt zu Druck- und Zugspannungen auf das in die Gießform eingebettete Rohr, was in Abhängigkeit von der Formgebung des Rohres zu einem örtlich schlechteren Verbund zwischen dem Rohr und dem umgossenen Kupfer und damit wiederum zu einer Verschlechterung der Wärmeleitung führen kann.

30

35

10

15

20.

Zum Stand der Technik gehört ferner ein Kühlelement, wie dieses in der DE-PS 1 386 645 beschrieben ist. Bei diesem Kühlelement befindet sich das zu umgießende Rohr nicht von Anfang an in der Gießform, vielmehr wird zunächst die Kupferschmelze zur Herstellung des Kupferblockes in die Gießform gegeben, und anschließend das vorgefertigte Rohr in diese Schmelze eingetaucht, wobei gleichzeitig die Rohrinnenwandungen gekühlt werden. Für den Fall, dass Rohr und Schmelze aus unterschiedlichen Metallen bestehen, wird die Anbringung

02 1131 - 5

einer zusätzlichen Schicht auf der Außenseite des Rohres vorgeschlagen, wobei diese Zusatzschicht aus einem weiteren, dritten Metall besteht, welches sich zum Beispiel galvanisch auf dem Rohr auftragen lässt. Welche Metalle für solche Zwecke geeignet sein können, bleibt offen.

Der Erfindung liegt die A u f g a b e zugrunde, ein Kühlelement insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hoch belasteter Öfen zu schaffen, das sich an den Grenzflächen zwischen Kühlrohr und Umgussmetall durch einen verbesserten Materialverbund und damit einem erhöhten Wärmeübergang auszeichnet. Ferner soll ein Verfahren vorgeschlagen werden, mit dem sich ein solches Kühlelement herstellen lässt.



10

Zur Lösung wird bei einem Kühlelement mit den eingangs genannten Merkmalen vorgeschlagen, dass die Rohre der Kühlmittelkanäle auf ihrer Außenseite mit einer elektrolytischen Beschichtung versehen sind.

15

Zur Lösung der Teilaufgabe der Bereitstellung eines für die Herstellung derartiger Kühlelemente geeigneten Verfahrens wird bei einem Verfahren mit den eingangs genannten, gattungsgemäßen Merkmalen vorgeschlagen, dass bei der Fertigung der Rohre zumindest jene Bereiche der Rohraußenseiten, welche später mit dem Kupfer oder Kupferlegierung umgossen werden, elektrolytisch beschichtet werden.

20

Erfindungsgemäß werden daher die bei der Herstellung des Kühlelementes zu umgießenden Rohre zuvor auf galvanischem Wege mit einer geeigneten Metallschicht beschichtet, wobei diese Metallschicht einerseits keine Verschlechterung, sondern eher eine Verbesserung des Wärmeübergangs mit sich bringt, also eine sehr gute spezifische Wärmeleitung hat. Andererseits führt die galvanisch aufgetragene Metallschicht zu Vorteilen bei der Passivierung der Rohraußenseite gegen Oxidationseinflüsse während des Abgießens, ferner verbessert sich die Haftung zwischen Rohr und Umgussmetall infolge im Grenzbereich sich einstellender Diffusionsvorgänge. Es wird somit eine unmittelbare Verbindung zwischen dem Umgussmetall und dem umgossenen Rohr ermöglicht, der Wärmeübergang wird stark verbessert und der so eingegossene Rohrkörper fördert beim späteren Einsatz des Kühlelements zum Beispiel in einem industriellen Ofen eine gute Kühlwirkung.

30

35

Von besonderem Vorteil sind insbesondere die Diffusionsvorgänge, welche sich in der äußersten Schicht der elektrolytischen Beschichtung einstellen, nachdem diese mit der eingegossenen Kupferschmelze in Kontakt kommt. Diese Diffusionsvorgänge führen zu einer 02 1131 - 6 -

5

10

15

20

30

35

deutlich verbesserten Haftung des Gussmetalls an dem Rohr, verbunden mit einem nahezu verlustlosen Wärmeübergang. Da an der Grenzfläche zwischen elektrolytischer Beschichtung des Rohres und dem umgossenen Kupfer eine dünne Legierungsschicht entsteht, ist die Verbindungsfläche in diesem Bereich nahezu korrosionsfest.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Kühlelementes wird vorgeschlagen, dass die Rohre Kupferrohre sind, und die Beschichtung eine galvanische Nickelbeschichtung ist. Verfahrungsgemäß wird dies dadurch erreicht, dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Nickelbad erfolgt, wobei die Dicke der so gebildeten Schicht zwischen 3 und 12 µm, vorzugsweise zwischen 6 und 10 µm beträgt.

Nickel zeichnet sich durch eine relativ gute Wärmeleitfähigkeit aus, außerdem verfügt Nickel über eine dem Kupfer vergleichbare Dichte und einen sehr ähnlichen Atomdurchmesser. Der Schmelzpunkt von Nickel liegt mit 1453 °C deutlich höher als der Schmelzpunkt von Kupfer mit 1083 °C, wodurch beim Einfüllen des flüssigen Kupfers ein Anschmelzen der elektrolytischen Nickelschicht vermieden oder verzögert wird. In Versuchen hat sich herausgestellt, dass der hohe Schmelzpunkt des Nickels die galvanische Nickelschicht des Rohres vor einem Angriff durch die Schmelze schützt, wie ein zusätzliches Rohr. Zugleich führt die hohe Wärmeenergie dazu, dass sich zwischen der galvanischen Nickelschicht und dem Umguss aus Kupfer Diffusionsvorgänge abspielen, die zu einer deutlich besseren Haftung des Umgusses an dem Kupferrohr führen. Durch das Entstehen einer dünnen Legierungsschicht an der Grenzfläche zwischen dem Rohr und der Umgussmasse wird die Verbindungsfläche korrosionsfest, hier wirkt sich vor allem die vollständige Löslichkeit des Kupfers für Nickel und der annähernd gleiche Atomdurchmesser positiv aus. Nach Abschluss des Gusses und der Erstarrung des Kupfers ist das Nickel der galvanischen Nickelschicht in dieser Region kaum noch nachweisbar. Hier wirkt sich auch die lange Abkühlzeit nach dem Erstarren des Kupfers bis hin zum Ende der Diffusionsvorgänge bei etwa 400 °C aus, was immerhin je nach Größe des gegossenen Kühlelementes 4 bis 8 Stunden ausmacht.

Hinsichtlich der Dicke der auf die Rohraußenseite galvanisch aufgetragenen Nickelschicht scheint das Optimum zwischen 6 und 10 µm zu bestehen.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass die Rohre erst nach der Fertigung der gewünschten Rohrgestalt beschichtet werden. Es erfolgt also zunächst die Herstellung des Rohres einschließlich aller gewünschter Krümmungen, Abzweigungen und dergleichen Strömungsstrukturen. Erst dann werden die

02 1131 - 7 -

10

15

20

30

35

Rohre auf ihrer Rohraußenseite in einem galvanischen Bad elektrolytisch vernickelt. Wird demgegenüber das Kupferrohr bereits vor der Durchführung der verschiedenen Verformungsprozesse vernickelt, so stellt sich heraus, dass sich die Nickelschichten aufgrund des Erwärmens im Bereich zum Beispiel der Bögen und Radien des Rohres stark verändern, und sich damit später kein gleichmäßiger Verbund mit dem Metallguß einstellt.

Mit einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass die Rohraußenseiten vor der Beschichtung mechanisch gestrahlt werden, vorzugsweise durch Strahlen mit grobem Glaskorn. Vor dem galvanischen Veredeln ist eine starke Dekapierung, d. h. Beizung erforderlich. Desweiteren ist es von Vorteil, wenn die beschichteten Rohraußenseiten vor dem Umgießen der Rohre entfettet werden, vorzugsweise durch Reinigung mit Aceton.

Die in ihrer Geometrie fertiggestellten Rohre werden zunächst mit grobem Glaskorn gestrahlt, um so eine möglichst rauhe und damit große Oberfläche zu erzielen mit dem Ergebnis einer guten Vorreinigung und Aktivierung der Rohre. Anschließend erfolgt dann die elektrolytische Beschichtung der Rohraußenseiten in dem galvanischen Nickelbad. Aufgrund der vorher durch Dekapierung aktivierten Oberfläche wird eine gute Haftung der Nickelschicht erreicht. Beim anschließenden Einbau der Rohre in den Formkasten der Gießform sollte auf eine fettfrei bleibende Oberfläche geachtet werden, wobei sich hierzu die Reinigung der Rohre mit Aceton empfiehlt. Sodann erfolgt der Einguss des flüssigen Kupfers in die Gießform. Basierend auf der vorher gesäuberten Oberfläche konnte während des Eingießens Oxidation iealiche der Rohroberflächen vermieden werden. Eine Verschlechterung des Verbundes wird auf diese Weise unterbunden. Selbst eine leichte Oxidation der Nickeloberfläche scheint sich bei der eintretenden Fusion sowie den ablaufenden Diffusionsvorgängen nicht nachteilig bemerkbar zu machen.

Die Ergebnisse durchgeführter Versuche zeigen, dass auch eine schnelle Abkühlung aus dem flüssigen Zustand infolge einer sehr intensiven Kühlung der mit Kühlwasser beschickten Rohre während und nach dem Gießvorgang möglich ist. Normalerweise wirkt sich eine solche intensive Kühlung auf die Verbundqualität nachteilig aus. Bei Verwendung galvanisierter Rohre hingegen konnten in Versuchen qualitätsmäßig gute Güsse selbst bei starker Kühlleistung des durch die Rohre durchgeleiteten Wassers erzielt werden. Es lässt sich daher von einem robusten, gegenüber Variationen der Verfahrensparameter relativ unempfindlichen Gussprozess sprechen.

02 1131 - 8 -

10 ...

15

20 .

30

35

Mit einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kühlelementes wird vorgeschlagen, dass die Rohre nicht Kupferrohre sind, sondern Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 %, wobei die elektrolytische Beschichtung eine Kupferbeschichtung ist.

Entsprechend ist ein zur Herstellung eines solchen Kühlelements geeignetes Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Rohre Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 % sind, und dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Kupferbad erfolgt.

Ein solches typisches Nickel-Kupfer-Rohr ist im Handel unter der Bezeichnung "Monel 400" bekannt. Sein Nickel-Anteil beträgt 63 %, sein Kupfer-Anteil 31 %. Dieses Rohr zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt aus, weshalb unter Umständen sogar auf den Einsatz von Kühlwasser während des Gießprozesses verzichtet werden kann. Die Wärmeleitung eines solchen Rohres aus Monel 400 ist jedoch deutlich schlechter, als bei einem Kupferrohr und beträgt insbesondere nur ca. 5 % der Wärmeleitung des Kupferrohres. Außerdem führt die relativ hohe Festigkeit der Monel-Rohre zu Mehraufwendungen und damit Mehrkosten bei der Fertigung und insbesondere der Formung der Rohre. Deren schlechtere Biegbarkeit im Vergleich zu Kupferrohren führt oftmals zu der Notwendigkeit, vorgefertigte Rohrbögen einzusetzen.

Andere prinzipiell geeignete Kupfer-Nickel-Rohre sind das sogenannte "Monel 450" mit einem Kupfer-Anteil von 66 % und einem Nickel-Anteil von 32 % sowie das Material UNS C 71500 mit einem Kupfer-Anteil von 70 % und einem Nickel-Anteil von 30 %. Aber auch bei diesen Rohrmaterialien sind die Wärmeleitfähigkeiten deutlich schlechter als bei Kupfer. Rohre aus diesen Materialien werden daher vorzugsweise in weniger belasteten Bereichen einer Ofenkühlung eingesetzt.

Auch bei derartigen Legierungsrohren aus Kupfer und Nickel zeigt sich der Vorteil der galvanischen Beschichtung der Rohraußenseite, und zwar auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse an Hand von insgesamt elf durchgeführten Proben zusammengefasst, wobei auch Vergleichsproben ohne elektrolytische Veredelung geprüft wurden. Die Prüfung erfolgte unter Einsatz von Infrarot-Wärmemessungen (thermographische Analyse) sowie anschließender Scherversuche:

Proben-Nr.	Material	Schicht	Auflage	Röntgenergebnis
1	Monel 400	Verkupfert	9 µm .	Verbund gut; im Bogen
	(NiCu 63/31)			schlechter
2	Monel 400	Vernickelt	9 µm	Verbund sehr schlecht
	(NiCu 63/31)	•		
3	Kupfer	Vernickelt	3 <sup>-</sup> µm	Gasblasen; Verbund gut
4	Kupfer	Vernickelt	6 µm	Keine Blasen; Verbund
				sehr gut
5	Kupfer	Vernickelt	9 µm	Ganz leichte Blasen;
				Verbund sehr gut
6	Monel 400	Ohne Veredelung	-	Total vergast
,	(NiCu 63/31)			
7	Monel 400	Ohne Veredelung	-	Ziemlich vergast
	(NiCu 63/31)			·
8	Kupfer	Ohne Veredelung	-	Verbund sehr gut
9.	Kupfer	Ohne Veredelung .		Verbund sehr gut; leichte
				Blasen in einem
				Teilbereich
10	CuNi	Ohne Veredelung	-	Verbund eher schlecht
	(10Fe1Mn)			,
11	CuNi	Ohne Veredelung	-	Verbund eher schlecht
	(10Fe1Mn)			

Tabelle 1

Die besten Ergebnisse zeigten daher die Proben Nr. 4 und Nr. 5, bei denen jeweils ein Kupferrohr mit galvanischer Vernickelung eingesetzt wurde, wobei die Schichtdicke bei Probe Nr. 4 6 µm und bei Probe Nr. 5 9 µm beträgt. Einen guten Verbund zeigt auch die Probe Nr. 3 mit einer reduzierten Nickelschicht von 3 µm. Aber auch die nach dem Parallelverfahren unter Einsatz eines Rohres "Monel 400" durchgeführten Versuche zeigen noch einen guten Verbund zwischen Rohr und Umgussmasse, lediglich im Bereich des Rohrbogens zeigten die durchgeführten Scherversuche schlechtere Ergebnisse.

Die nachfolgende Tabelle 2 gibt die Versuchsergebnisse der thermografischen Untersuchung durch Wärmebild-Auswertung wieder:

02 1131 - 10

Versuchsergebnisse der thermografischen Untersuchung (Wärmebild-Auswertung)

Abkühlung durch 1,8 m³ / h Wasser-Durchflussmenge und 6 bar Druck ab ca. 175-180 °Celsius

#### **TEMPERATUREN IN °CELSIUS**

Proben-Nr	Nach 10 sec	Nach 30 sec	Nach 60 sec	Nach 120 sec	Nach 200 sec
1	168,8	159,9	143,5	116,2	89,4
2	173,2	167,4	157,7	131,8	100,8
3	. 165,7	145,1	124,4	92,0	64,7
4	165,3	144,4	122,2	88,9	62,8
5 .	163,9	143,2	119,1	86,7	59,7
6	176,4	172,6	167,2	155,0	123,7
7	174,1	169,7	163,7	152,6	135,5.
8	166,6	158,2	133,4	103,2	71,8
9	168,0	157,5	141,2	110,2	79,7
10 ·	177,2	171,1	172,3	165,9	144,4
11	179,0	176,8	172,6	159,3	125,6

Tabelle 2

Die nachfolgende Tabelle 3 schließlich gibt die Ergebnisse der durchgeführten Scherversuche unter Angabe der Scherfestigkeit  $\tau$  in N/mm² für die vier Materialpaarungen Kupfer ohne Vernickelung, Kupfer mit Vernickelung, Monel 400 ohne Kupferschicht und Monel 400 mit elektrolytischer Kupferschicht wieder. Die besonders guten Ergebnisse bei dem Einsatz eines vernickelten Kupferrohres sowie eines verkupferten Rohres aus Monel 400 sind augenfällig:

Ergebnisse des Scherversuchs  Beispielergebnisse:						
Kupfer	mit Ni-Schicht	20,7	das 4-5 fache durch optimale Nickelbeschichtung			
Monel 400	ohne Cu-Schicht	4,8				
Monel 400:	mit Cu Schicht	27,4	das 5-6 fache durch optimale Kupferbeschichtung			

Tabelle 3

5

Den in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefaßten Proben- und Scherergebnissen liegt der in Fig. 1 dargestellte Probenkörper zugrunde. Das Rohr nimmt einen U-förmigen Verlauf durch den Gußkörper, mit einem aus dem Gußkörper herausragenden Zulauf und einem Ablauf. Bei den Versuchen verwendet wurden jeweils Rohre mit einem Außendurchmesser von 33 mm, und einem Innendurchmesser von 21 mm, die Abmessungen des gegossenen

02 1131 -.11

Blocks betrugen 360 mm/200 mm/80 mm. Die Rohrabmessungen lassen erkennen, daß die Wanddicke der bei den Gießversuchen verwendeten Rohre jeweils 6 mm betrug.

Die so gefertigten Probenkörper wurden in einem Glühofen erwärmt, während der anschließenden Abkühlung mit einer definierten Wassermenge und einem definierten Druck erfolgten thermografischen Aufnahmen mit Hilfe einer Infrarot-Kamera.

#### Patentansprüche:

1. Kühlelement, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, bestehend aus gegossenem Kupfer oder einer niedrig legierten Kupferlegierung mit in seinem Inneren angeordneten Kühlmittelkanälen aus in dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung eingegossenen Rohren,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Rohre der Kühlmittelkanäle auf ihrer Außenseite mit einer elektrolytischen Beschichtung versehen sind.

10

Kühlelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet.

dass die Rohre Kupferrohre sind, und dass die Beschichtung eine galvanische Nickelbeschichtung ist.

15

3. Kühlelement nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

dass die Dicke der Beschichtung zwischen 3 und 12 μm, vorzugsweise zwischen 6 und 10 μm beträgt.

20

4. Kühlelement nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet.

dass die Rohre Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70 % und einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 % sind, und dass die Beschichtung eine Kupferbeschichtung ist



- 5. Verfahren zur Herstellung eines in seinem Inneren mit aus Rohren gebildeten Kühlmittelkanälen versehenen Kühlelements, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hoch belasteter Öfen, mit den Schritten
  - a) Fertigung des Rohres einschließlich aller gewünschten Krümmungen, Abzweigungen und dergleichen Strömungsstrukturen,
  - b) innerhalb einer Gießform Umgießen der Rohre mit geschmolzenem Kupfer oder Kupferlegierung bei vorzugsweise gleichzeitiger Kühlung der Rohrinnenwandungen,
  - c) Abkühlen der Kupferschmelze,
- 35 dadurch gekennzeichnet,

10

15

20

dass bei der Fertigung der Rohre zumindest jene Bereiche der Rohraußenseiten, welche später mit dem Kupfer oder der Kupferlegierung umgossen werden, elektrolytisch beschichtet werden.

- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre erst nach der Fertigung der gewünschten Rohrgestalt beschichtet werden.
  - 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6,
     d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
     dass die Rohraußenseiten vor der Beschichtung mechanisch gestrahlt werden,
     vorzugsweise durch Strahlen mit grobem Glaskorn.
  - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
    d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
    dass die beschichteten Rohraußenseiten vor dem Umgießen der Rohre entfettet werden,
    vorzugsweise durch Reinigung mit Aceton.
  - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
    d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
    dass die verwendeten Rohre Kupferrohre sind, und dass die Beschichtung der
    Rohraußenseiten in einem galvanischen Nickelbad erfolgt.
  - 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9,
     d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
     dass die Dicke der galvanischen Schicht zwischen 3 und 12 μm, vorzugsweise zwischen 6 und 10 μm beträgt.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,

  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

  dass die verwendeten Rohre Kupfer-Nickel-Rohre mit einem Kupfer-Anteil von 30 bis 70

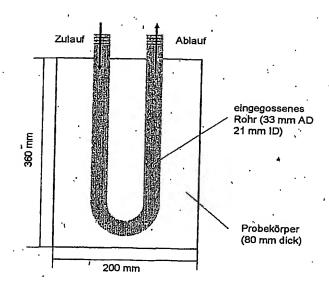
  wund einem Nickel-Anteil von 20 bis 65 % sind, und dass die Beschichtung der Rohraußenseiten in einem galvanischen Kupferbad erfolgt.
- 35 12. Verfahen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet.

dass die verwendeten Kupfer-Nickel-Rohre einen Kupfer-Anteil von 31 % und einen Nickel-Anteil von 63 % aufweisen (Monel-Rohre).

5

#### Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Kühlelement, insbesondere für den Einsatz in Wandungen thermisch hochbelasteter Öfen, sowie ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Kühlelements. Das Kühlelement besteht aus gegossenem Kupfer oder einer niedrig legierten Kupferlegierung und ist mit in seinem Inneren angeordneten Kühlmittelkanälen aus in dem Kupfer bzw. der Kupferlegierung eingegossenen Rohren versehen. Um ein Kühlelement mit einem verbesserten Materialverbund an den Grenzflächen zwischen Kühlrohr und Umgußmetall und damit mit einem erhöhten Wärmeübergang zu schaffen, wird vorgeschlagen, daß die Rohre der Kühlmittelkanäle an ihrer Außenseite mit einer elektrolytischen Beschichtung versehen sind. Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, Kupferrohre zu verwenden, wobei die Beschichtung von deren Rohraußenseiten in einem galvanischen Nickelbad erfolgt. (Figur)



Fig

## This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

Ø.	BLACK BORDERS
Ø	IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
	FADED TEXT OR DRAWING
	BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
	SKEWED/SLANTED IMAGES
A	COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
	GRAY SCALE DOCUMENTS
ydr -	LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
	REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
	OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents will not correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox